

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 octobre 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/090038 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 83/04, 83/12,
H01B 1/04, H01M 8/10, C08G 77/42

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000709

(22) Date de dépôt international : 23 mars 2004 (23.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0304157 3 avril 2003 (03.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GAM-
BUT-GAREL, Lucile [FR/FR]; 16, rue des Tuiliers,
F-69003 LYON (FR). GEORGE, Catherine [FR/FR]; 2
bis, rue des Mourrons, F-69290 SAINT GENIS LES OL-
LIERES (FR). VERGELATI, Carroll [FR/FR]; Lieu-dit
"Villeneuve", F-38118 SAINT BAUDILLE DE LA TOUR
(FR). PUJOL, Jean-Marc [FR/FR]; 60, rue de Genève
-n°9, F-69140 Rilleux (FR).

(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; Centre de
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Indus-
trielle, BP 62, F-69192 SAINT FONS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: SETTING COMPOSITION FOR A BATTERY ELECTROLYTE

(54) Titre : COMPOSITION RETICULABLE POUR ELECTROLYTE DE BATTERIE

(57) Abstract: The invention relates to batteries and polymeric electrolytes for batteries and, in particular, lithium batteries. A poly-
merisable composition or setting composition by polyaddition, for a battery electrolyte comprises a) at least one polyorganosiloxane
(POS) (A) with at least two C₂-C₆ alkenyl groups bonded to the silicon per molecule and at least one group directly bonded to silicon
with a polyalkylene ether (Poa), b) at least one polyorganosiloxane (POS) (B) with at least two hydrogen atoms connected to the
silicon per molecule, c) a catalytically effective quantity of at least one hydrosilylation catalyst (C) and d) at least one electrolyte salt
(D).

(57) Abrégé : Le domaine de la présente invention concerne le domaine des batteries et des électrolytes polymères pour batteries
et plus particulièrement le domaine des batteries au lithium. L'invention concerne une composition polymérisable et/ou réticulable
par polyaddition pour électrolyte comprenant : a) au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) présentant, par molécule, au moins
deux groupes alcényles, en C₂-C₆ liés au silicium et au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant
une fonction éther de polyalkylène (Poa) ; b) au moins un polyorganosiloxane (POS) (B) présentant, par molécule, au moins deux
atomes d'hydrogène liés au silicium ; c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C) ; d) au
moins un sel électrolyte (D).

WO 2004/090038 A1

Composition réticulable pour électrolyte de batterie

Société dite : Rhodia Chimie

5

Abrégé descriptif du contenu technique de l'invention

10 Le domaine de la présente invention concerne le domaine des batteries et des électrolytes polymères pour batteries et plus particulièrement le domaine des batteries au lithium.

L'invention concerne une composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie comprenant :

- 15 a) au moins un au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C2-C6 liés au silicium et au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa);
- b) au moins un polyorganosiloxane (POS) (B) présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- 20 c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C) ;
- d) au moins un sel électrolyte (D).

25

Pas de figure.

Composition réticulable pour électrolyte de batterie

Le domaine de la présente invention concerne le domaine des batteries et des électrolytes polymères pour batteries et plus particulièrement le domaine des batteries au lithium.

Plus précisément, la présente invention a pour objet une nouvelle composition polymérisable et/ou réticulable pour électrolyte de batterie, un nouvel électrolyte polymère obtenu par polymérisation et/ou réticulation de cette nouvelle composition ainsi qu'une nouvelle batterie polymère.

Historiquement, les batteries au plomb ont été les plus couramment utilisées. Cependant, la technologie au plomb avait de nombreux inconvénients liés au poids des batteries, à la fragilité en cours de fonctionnement ainsi qu'à l'utilisation d'un liquide corrosif. Ceci a conduit au développement de batteries alcalines dont les électrodes étaient soit à base de nickel et de cadmium (batteries nickel-cadmium), soit à base d'oxyde de nickel et de zinc (batteries zinc-nickel), soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer (batteries à l'oxyde d'argent). Toutes ces technologies utilisent une solution de potasse comme électrolyte et présentent comme inconvénient majeur une densité d'énergie massique faible au regard des besoins liés au développement des équipements portables. C'est ainsi que les fabricants ont développés une nouvelle filière basée sur des batteries au lithium utilisant une électrode négative à base de lithium métallique (d'où l'appellation batterie « lithium-métal »). Cependant, les problèmes liés à une mauvaise reconstitution de l'électrode négative de lithium au cours des charges successives a vite débouchés sur un nouveau type d'électrode négative à base de carbone, utilisé comme composé d'insertion du lithium (d'où l'appellation batterie « lithium-ion »).

Pour les batteries au lithium, le principe de fonctionnement se résume de la manière suivante :

Au cours de la charge électrochimique, les ions de métal de transition du matériau d'électrode positive sont oxydés, ce qui induit la désintercalation du lithium. La circulation des électrons est imposée dans le circuit extérieur et une quantité équivalente molaire d'ions lithium traversent l'électrolyte qui est un conducteur ionique et isolant électronique. Ceci permet l'intercalation du lithium à l'électrode négative. Lors de la décharge de la batterie, c'est-à-dire en cours d'utilisation, c'est le phénomène inverse qui s'opère spontanément.

Dans les batteries, le conducteur ionique ou électrolyte, qui sépare les électrodes, est un élément clé. D'une part, son état, liquide, solide ou gélifié

affecte la sûreté du système et d'autre part, sa conductivité détermine la gamme de température de fonctionnement. Des électrolytes liquides à base de carbonates sont couramment utilisés. Cependant, ils ne présentent pas les conditions optimums de sécurité liées à la manipulation d'un liquide corrosif. En effet, ce type de batterie peut-être le siège d'incidents tels qu'un emballement thermique conduisant à la formation de gaz, augmentant ainsi la pression interne de la batterie et le risque d'explosion. C'est pour cette raison que des normes strictes de sécurité imposent aux fabricants l'usage de boîtiers sophistiqués, augmentant ainsi le prix de revient d'une unité.

Afin de palier à cet inconvénient majeur, l'industrie des batteries a développé une nouvelle technologie basée sur des électrolytes polymères solides à anode de lithium, d'où l'appellation de « batterie lithium-polymère ». Du fait de son caractère solide et sous forme de film, ce nouveau type d'électrolyte permet le développement de batterie plus sûre et ayant une grande variété de formes. La faible épaisseur des films constitués permet une augmentation du rendement énergétique à faible densité de courant. L'un des premiers « polymères secs » étudié a été le polyoxyéthylène pour des applications de transport. Cependant, l'un des inconvénients majeurs de ce type de polymère est lié aux faibles niveaux de conductivités de ce type de polymère pour une utilisation à température ambiante et à fortiori aux basses températures. L'industrie des batteries est donc à la recherche de nouveaux électrolytes polymères ayant des niveaux de conductivité suffisante pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C.

Les professionnels concernés ont donc cherché à mettre au point de nouveaux électrolytes polymères. A titre illustratif, la demande international WO2000/25323 décrit une composition réticulable pour former un électrolytes polymère de batterie comprenant un polyorganosiloxane (POS) constitué de groupements polyoxyéthylènes ou de groupements carbonates cycliques ayant au moins deux SiH réactifs, un réticulant POS ayant au moins deux groupements réactifs de type alcényle (SiVi), un catalyseur d'hydrosilylation et un sel électrolyte. Cette composition est réticulée thermiquement par chauffage entre 70 et 100°C pendant une durée d'environ 6 heures pour obtenir un polymère électrolyte. Cette référence ne présente pas de composition comprenant un POS fonctionnalisé à la fois par des groupements polyéthers et vinyliques réticulé par un POS à fonction SiH en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation et d'un sel électrolyte. Cette variante technologique est souhaitable pour l'industrie du domaine considéré car elle ouvre la voie à de nouveaux électrolytes polymères.

En effet, l'industrie du domaine considérée est dans l'attente de nouvelles compositions pour électrolyte de batterie permettant d'obtenir des polymères électrolytes ayant des niveaux suffisants de conductivité pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C

5

L'objectif principal de la présente invention est donc de proposer une nouvelle composition polymérisable et/ou réticulable pour électrolyte polymère de batterie permettant d'obtenir des polymères électrolytes ayant des niveaux suffisants de conductivité pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C.

10

L'invention vise également l'obtention d'un électrolyte polymère solide par polymérisation et/ou réticulation de la composition selon l'invention.

L'invention a aussi pour but de fournir une batterie polymère et plus particulièrement une batterie lithium polymère.

15

Ces objectifs parmi d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne une composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie comprenant :

20

a) au moins un au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) présentant, par molécule, au moins deux groupements alcényles, en C2-C6 liés au silicium et au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa);

b) au moins un polyorganosiloxane (POS) (B) présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium ;

25

c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C) ; et

d) au moins un sel électrolyte (D).

30

L'expression « composition polymérisable et/ou réticulable » signifie que la composition selon l'invention a une aptitude à polymériser et/ou réticuler à température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition, essentiellement par réaction de groupements hydrogéné-silylés (SiH) sur des groupements alkényl-silylés. La réaction d'hydrosilylation entre ces motifs réactifs silicones conduit à la formation de liaisons $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ conduisant à la formation de réseaux.

35

Par quantité efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C), on entend, au sens de l'invention, la quantité suffisante pour amorcer la polymérisation et/ou réticulation. Cette quantité doit être la plus faible possible

afin de permettre une meilleure conservation dans le temps de la composition. Tout catalyseur susceptible d'initier une réaction de polyaddition pourra convenir. Par exemple, on peut citer les catalyseurs à base de platine, de ruthénium ou de rhodium. Les catalyseurs à base de platine sont particulièrement adaptés à ce type de réaction et sont décrits dans les brevets US 2 823 218, US 2 970 150, US 3 775 452, FR 2825709 et FR 2801887.

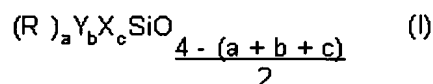
Classiquement, les réactions d'hydrosilylation permettant aux silicones de réticuler sont catalysées par des catalyseurs au platine (voir par exemple les brevets US 2 823 218, US 2 970 150). En pratique, la plupart des réactions industrielles d'hydrosilylation sont catalysées par la solution de Karstedt qui est constituée par des complexes de platine au degré d'oxydation 0. La formule générale du complexe de Karstedt est $\text{Pt}_2(\text{tétraméthyldivinylsiloxane})_3$. Ce catalyseur usuel et son obtention sont décrits dans le brevet US 3 775 452. D'autres catalyseurs utilisés selon l'invention sont à base de complexes de platine et sont décrits dans les demandes de brevet FR 2825709 et FR 2801887.

D'une manière préférée, les proportions des POS (A) et POS (B) sont telles que le rapport du nombre des atomes d'hydrogène liés au silicium dans le POS (B) sur le nombre de radicaux alcényles apportés par le POS (A) est compris entre 0,4 et 10.

Selon un mode particulier de l'invention, la fonction éther de polyoxyalkylène (Poa) du (POS) (A) est de type éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène.

Des compositions polymérisables et/ou réticulables par polyaddition pour électrolyte de batterie préférées dans le cadre de la présente invention sont celles dont le POS (A) est un POS multifonctionnel comprenant :

- a) par molécule au moins deux fonctions alcényles ;
- b) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (I) :



dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, un radical alkoxy et un radical phényle;

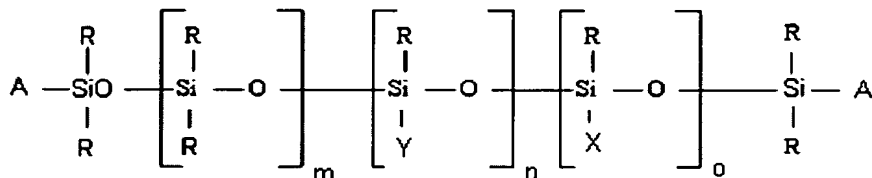
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun un groupement R¹-Poa où le symbole R¹ représente un radical comprenant de 2 à 50 atomes de carbone et le symbole Poa représente un groupement de type éther de polyoxyalkylène, de préférence polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène;
- les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction alcényles, en C2-C6 liés au silicium, de préférence vinyle ou allyle ;
- les symboles a et b sont des nombres, identiques ou différents, pouvant prendre comme valeur 0, 1, 2 ou 3.
- le symbole c est 0 ou 1; et
- la somme a + b + c étant différente de zéro et ≤ 3 ; et

c) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule R_kSiO_{(4-k)/2}, le symbole R ayant la même définition que ci-dessus et k est un nombre compris entre 1 et 3.

Les groupements (-R¹-Poa) sont avantageusement choisis parmi les groupements suivants:

-(CH₂)₃-O-(CH₂CH₂-O)_m-CH₃ ; -(CH₂)₂-O-(CH₂CH₂-O)_m-CH₃ ;
 -(CH₂)₃-O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_m-CH₃ et -(CH₂)₂-O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_m-CH₃
 avec m ≤ 4 et de préférence compris entre 6 et 12.

Des compositions particulièrement préférées dans le cadre de la présente invention sont celles dont le POS (A) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (II) suivante :



et pouvant comporter des motifs de formule RSiO_{3/2} (T) (le % de motifs T maximum sera déterminé de manière à ce que la composition reste sous une forme liquide),

formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, un radical alkoxy et un radical phényle ;
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun un groupement R¹-Poa où le symbole R¹ représente un radical comprenant de 2 à 50 atomes de carbone et le symbole Poa représente un groupement de

type éther de polyoxyalkylène, de préférence éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène ;

- les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction alcényles, en C2-C6 liés au silicium, de préférence vinyle ou allyle ;
- 5 - les symboles A, identiques ou différents, représentent chacun un symbole R, un symbole X ou un symbole Y, lesdits symboles ont les mêmes définitions que ci-dessus ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 ; et
- 10 - o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2.

De manière avantageuse :

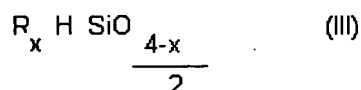
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 200, de préférence compris entre 10 et 100 et encore plus
- 15 préférentiellement compris entre 20 et 40;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 200 ; de préférence compris entre 10 et 100 et encore plus
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et inférieur ou
- 20 égale à 200, de préférence compris entre 5 et 50 et encore plus
- préférentiellement compris entre 5 et 20.

Selon un mode particulier de l'invention, le nombre de motif portant la fonction alcényle X est choisi de manière à ce que les fonctions alcényles X

25 représentent une teneur exprimée en % par rapport au poids total du POS (A) comprise entre 0,5 et 5 %.

D'autres compositions polymérisables et/ou réticulables par polyaddition pour électrolyte de batterie préférées dans le cadre de la présente invention sont encore celles dont le POS (B) comprend:

30 a) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (III)



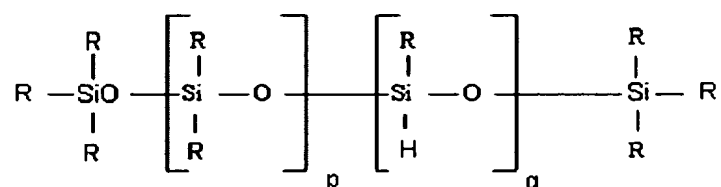
formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un hydrogène, un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical

- alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ; et
- x est un nombre compris entre 1 et 3 inclus ; et
- b) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule $R_kSiO_{(4-k)/2}$, le symbole R
- 5 ayant la même définition que ci-dessus et k est un nombre compris entre 1 et 3.

De manière avantageuse, le POS (B) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (IV)

10 suivante :



formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un hydrogène, un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ;
- p est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0, de préférence compris entre 0 et 200; et encore plus préférentiellement compris entre 0 et 50 ; et
- q est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et pouvant éventuellement être égal à 0, de préférence compris entre 0 et 200 et encore plus préférentiellement compris entre 0 et 50 ; avec comme condition que lorsque q=0 alors les deux groupements M terminaux sont porteurs d'un hydrogène directement lié à l'atome de silicium.

Selon une caractéristique remarquable de l'invention, le sel électrolyte (D) est constitué :

- d'un cation choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les cations métalliques, les ions ammoniums, les ions amidiniums et les ions guanidiums ; et
- d'un anion choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les ions chlorures, les ions bromures, les ions iodures, les ions perchlorates, les ions thycyanates, les ions tétrafluoroborates, les ions nitrates, AsF_6^- , PF_6^- , les ions stéarylsulfonates, les ions trifluorométhanesulfonates, les

ions octylsulfonates, les ions dodécylbenzènesulfonates, $R^4SO_3^-$, $(R^4SO_2)(R^5SO_2)N^-$ et $(R^4SO_2)(R^5SO_2)(R^6SO_2)C^-$, dans chaque formule les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent des groupements électro-attracteurs.

5

D'une manière avantageuse, les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont choisis parmi des groupements électro-attracteurs de type perfluoroaryle ou perfluoroalkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Selon une variante de l'invention, le sel électrolyte (D) comprend un cation métallique choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux des groupes 1 et 2 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, n°5, 26 du 4 Février 1985]. En particulier, le cation métallique est soit de type lithium soit choisi parmi les métaux de transition, par exemple le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le calcium, le manganèse ou l'argent. Les sels électrolytes de type lithium utiles selon l'invention peuvent être choisis parmi le groupe constitué par les composés suivants :

15

$LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $Li(C_2F_5SO_2)_2$ et un mélange de ces composés.

D'une manière préférentielle, la quantité de sel électrolyte de lithium de la composition est définie de façon à ce que le ratio molaire O/Li soit compris entre 15 et 40, préférentiellement entre 10 et 30 et encore plus préférentiellement compris entre 20 et 25.

20

Bien que l'électrolyte selon l'invention soit un polymère solide après réticulation et/ou polymérisation, l'enseignement de l'invention ne se limite pas au seul solide. En effet, on peut adjoindre à la composition un électrolyte organique (E) afin d'obtenir après réticulation et/ou polymérisation une forme liquide ou gélifiée. Le choix se portera de préférence sur les composés choisis parmi le groupe constitué du carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, carbonate de diéthyle, carbonate de diméthyle, carbonate d'éthylméthyle, γ -butyrolactone, 1,3-dioxolane, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane, diméthyl sulfoxide et polyéthylène glycol diméthyléther.

25

30

L'invention concerne également un électrolyte polymère pour batterie obtenu par polymérisation et/ou réticulation par voie de polyaddition (réaction d'hydrosilylation) de la composition polymérisable et/ou réticulable selon l'invention décrite ci-dessus. Ladite polyaddition peut être éventuellement initiée par thermoactivation du catalyseur (C). Suivant le type de catalyseur utilisé pour initier la réaction, il peut être nécessaire de chauffer le milieu réactionnel à des températures supérieures à 65°C. On utilisera de préférence des températures

35

comprises entre 70 et 130°C. Le catalyseur (C) peut être mis en œuvre tel quel ou en solution dans un solvant. De façon générale, il suffit d'introduire dans le milieu réactionnel moins de 1000 ppm, de préférence moins de 100 ppm, mieux encore moins de 50 ppm de catalyseur (C) à base de platine calculé par rapport à la masse totale du composé insaturé et du composé à motifs Si-H.

Les solvants utilisables pour les catalyseurs sont très nombreux et variés et sont choisis selon le catalyseur utilisé et les autres constituants de la composition ainsi préparée. En général, les solvants peuvent être les hydrocarbures aliphatiques (tels que pentane, hexane, heptane, pentaméthylheptane ou les fractions de distillation du pétrole); les hydrocarbures aromatiques (tels que le benzène le toluène et les xylènes : ortho-xylène para-xylène et méta-xylène) ; les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques halogénés (tels que tétrachloroéthylène) ; ou les éthers (tels que le tétrahydrofuranne ou le dioxanne).

Généralement, le rapport molaire des insaturations aux liaisons Si-H varie entre 1:100 et 10:1. La durée de réaction requise varie en fonction du type de catalyseur et la température utilisée pour la réaction.

La composition selon l'invention peut aussi comprendre des agents de renfort afin d'améliorer les propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère obtenu après polymérisation et/ou réticulation. Par exemple, la composition selon l'invention pourra éventuellement comprendre de la silice traitée, de l'alumine traitée ou des résines polyorganosiloxanes.

Un autre objet de l'invention est une batterie comprenant l'électrolyte polymère obtenu par polymérisation et/ou réticulation décrit ci-dessus, placé entre une anode et une cathode. D'une manière avantageuse, au moins un des constituants de la cathode est choisi parmi le groupe constitué des entités suivantes :

lithium métallique, alliages de lithium, matériaux inorganiques comprenant des insertions de lithium et matériaux carbonatés comprenant des insertions de lithium.

L'application de ces batteries est particulièrement adaptée pour les domaines de stockage de l'électricité suivants : les alimentations de secours pour les systèmes industriels et de télécommunication, les alimentations secondaires des équipements portables, les batteries pour applications satellites géostationnaires et les batteries pour véhicule électrique et hybride.

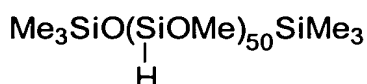
Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et ils ne peuvent être considérés comme une limite de la portée de l'invention.

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d' organohydrogénopolysiloxanes de type POS (A)5 a) Préparation de l'organohydrogénopolysiloxane POS (A1)

Dans un réacteur pentacol de 1 litre muni d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit :

- 10 - 247.5 g (3.91 moles de SiH) d'une huile à motif SiH de structure suivante (V) :



- 289.65 g (0.978 moles) d'octaméthyltétracyclosiloxane (D₄) ; et
- 12.65 g d'une huile hexaméthyldisiloxane de formule (VI) suivante :



15 On rajoute ensuite 2.8 g (soit 0.5 % en poids de la masse réactionnelle) d'un catalyseur à base d'acide chlorhydrique sur support (Tonsil). La masse réactionnelle est portée à 80°C et on laisse la réaction se poursuivre pendant 7 heures.

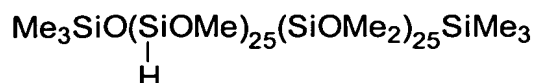
La détermination de l'extrait sec permet de suivre l'évolution de la réaction.

durée	Taux de volatils (1 g, 150°C, 30')
5'	40.05
2 h30	82.3
7 h	87.9
7 h 30	87.9

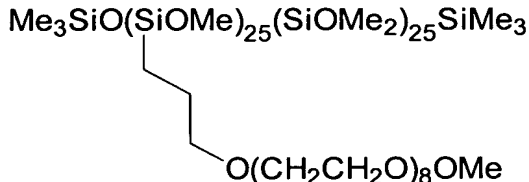
20

La stabilité de l'extrait sec indique que l'équilibre est atteint et que la réaction est terminée. La masse réactionnelle est ensuite filtrée sous pression pour éliminer le catalyseur. On recueille ainsi 543.2 g d'une huile limpide incolore. La masse réactionnelle est ensuite chauffée à 170°C puis mise sous vide pour
25 éliminer les volatils (5 mbars pendant 5 heures). On obtient finalement 457.6 g

d'une huile limpide et incolore titrant 7.06 moles de motifs SiH /Kg. L'analyse RMN ^1H et ^{29}Si confirmant la structure (VII) suivante:

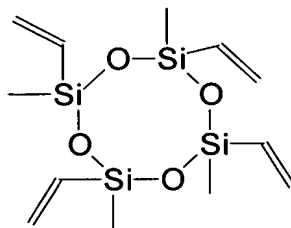


5 Puis, dans un réacteur pentacol de 1 litre muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit 388.6 g (0.916 moles de motifs allyle) d'allylpolyéther de référence MA 300 (par la société NOF) et 48.8 mg de catalyseur de Karstedt titrant 10 % en poids de platine. Le milieu réactionnel est porté à 90°C et mis sous agitation. Puis, on coule en 3 h30 sur le
10 milieu réactionnel 100 g de l'huile à fonction SiH (VII) (0,706 mole de fonction SiH). En fin de coulée le taux de transformation des motifs SiH dosés par gazométrie est de 98.5 %. Au bout de 23 h le taux de transformation est de 100% et la masse réactionnelle est refroidie. On recueille ainsi 470.1 g d'un mélange de viscosité égale à 227.3 cps à 25°C composé de l'huile intermédiaire POS (A-i) de structure suivante (VIII) :



15 et de l'excès de polyéther sous forme libre ou isomérisé.

Puis, dans un réacteur pentacol de 1 litre muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit 470.1 g de cette huile POS (A-i) et 71 g (0.167moles) de tétraméthyltétravinylncyclotétrasiloxane de formule (IX) suivante :



On rajoute ensuite 2.76 g (soit 0.5 % en poids de la masse réactionnelle) d'un catalyseur à base d'acide chlorhydrique sur support (Tonsil). La masse

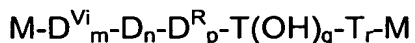
30

Le milieu réactionnel est alors porté à 100°C pendant 24 heures sous ciel d'argon. Le produit est alors neutralisé par 1,9g d'ester silylé d'acide phosphorique à 15% pendant 1 heure. Une élimination des volatils est ensuite effectuée sous pression réduite de 5mbar et à 100°C. On obtient 258,4 g de produit POS (A2) présentant

5 les répartitions en masse suivantes :

Mn pst	1310
Mw pst	2900

La structure du produit est caractérisée en RMN :



10 avec $R = (\text{CH}_2)_3-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-\text{OCH}_3$ (les bouts de chaînes sont à 60% M et à 40% D(OR)).

	m	n	p	q	r	x
POS (A2)	20	16,2	10,4	0	0	12

Exemple 2 : préparation des électrolytes polymères E1 et E2:

15 $M' = (\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$

On prépare les compositions selon l'invention en mélangeant au moyen d'une turbine:

- a) une quantité variable d'un POS (A) préparé selon l'exemple 1,
- 20 b) une quantité variable de sel LiTFSi (LiTFSi = lithium bistrifluorométhanesulfonamide),
- c) une quantité variable d'une huile M'M' POS (B) de manière à avoir un ratio H/vinyl = 1, et
- d) 100 ppm de platine de Karstedt.

25 La réticulation est effectuée par activation thermique Lorsque la réaction est complète, on refroidit et on récupère les électrolytes polymères solides E1 et E2 sous forme de film.

Exemple 3 : Mesure de la conductivité ionique des l'électrolyte E1 et E2.

30 Les mesures de conductivité ionique des électrolytes E1 et E2 réticulés selon l'exemple 2 ainsi que leurs évolutions avec la température ont été réalisées via l'utilisation de la technique de spectrométrie d'impédance complexe, technique

permettant de déterminer les grandeurs caractéristiques de systèmes conducteurs telles leur résistance ou leur capacité.

Le film d'électrolyte solide est inséré et maintenu fixe entre deux électrodes en acier inox, le tout constituant la cellule de mesure principale. Ce dispositif
5 expérimental est positionné à l'intérieur d'une étuve permettant un balayage en températures compris entre -20 et $+80^{\circ}\text{C}$. La cellule est reliée à un impédancemètre Hewlett Packard HD4192A couplé à un ordinateur pour l'enregistrement des données. La cellule est soumise à une tension sinusoïdale de 100 mV crête à crête dans un domaine de fréquences allant de $5 \cdot 10^{-3}\text{ Hz}$ à
10 13 MHz . Pour chaque échantillon, la mesure est réalisée après $\frac{3}{4}$ d'heure de maintien à la température de consigne

Dans ces conditions, les conductivités ioniques des électrolytes E1 et E2 à 25°C , telles que mesurées par la méthode d'impédance complexe sont comprises entre 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-6}\text{ Siemens/cm}$.

REVENDICATIONS

1.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie comprenant :

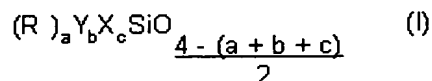
- 5 a) au moins un au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C2-C6 liés au silicium et au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa);
- 10 b) au moins un polyorganosiloxane (POS) (B) présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C) ; et
- d) au moins un sel électrolyte (D).

15 2.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 1 caractérisée en ce que les proportions des POS (A) et POS (B) sont telles que le rapport du nombre des atomes d'hydrogène liés au silicium dans le POS (B) sur le nombre de radicaux alcényles apportés par le POS (A) est compris entre 0,4 et 10.

20 3.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la fonction éther de polyoxyalkylène (Poa) du (POS) (A) est de type éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène.

25 4.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le POS (A) est un POS multifonctionnel comprenant :

- a) par molécule au moins deux fonctions alcényles ;
- 30 b) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (I) :



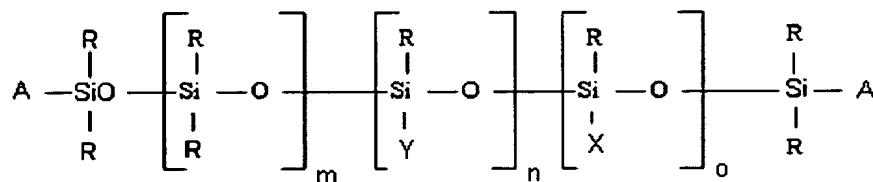
dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, un radical alkoxyle et un radical phényle;

- 15

20

25



et pouvant éventuellement comporter des motifs de formule $\text{RSiO}_{3/2}$ (T) formule dans laquelle :

- 35

2 à 50 atomes de carbone et le symbole Poa représente un groupement de type éther de polyoxyalkylène, de préférence éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène ;

- les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction alcényles, en C2-C6 liés au silicium, de préférence vinyle ou allyle ;
- les symboles A, identiques ou différents, représentent chacun un symbole R, un symbole X ou un symbole Y, lesdits symboles ont les mêmes définitions que ci-dessus ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 ; et
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2.

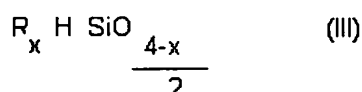
7.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 6 caractérisée en ce que :

- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égale à 200 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égale à 200 ; et
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et inférieur ou égale à 200.

8.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 6 ou 7 caractérisée en ce que le nombre de motif portant la fonction alcényle X est choisi de manière à ce que les fonctions alcényles X représentent une teneur exprimée en % par rapport au poids total du POS (A) comprise entre 0,5 et 5 %.

9.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le POS (B) comprend:

a) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (III)



formule dans laquelle :

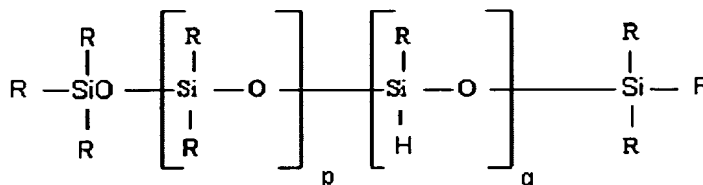
- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un

groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ; et

- x est un nombre compris entre 1 et 3 inclus ; et

- 5 b) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule $R_kSiO_{(4-k)/2}$, le symbole R ayant la même définition que ci-dessus et k est un nombre compris entre 1 et 3.

- 10 10.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon les revendications 1 à 5 ou 9 caractérisée en ce que le POS (B) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (IV) suivante :



- 15 formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un hydrogène, un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ;
- 20 - p est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ; et
- q est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et pouvant éventuellement être égal à 0, avec comme condition que lorsque q=0 alors les deux groupements M terminaux sont porteurs d'un hydrogène directement lié à l'atome de silicium.

25

11.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) est constitué :

- d'un cation choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les cations métalliques, les ions ammoniums, les ions amidiniums et les ions guanidiums ; et
- 30 - d'un anion choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les ions chlorures, les ions bromures, les ions iodures, les ions perchlorates, les ions thyocyanates, les ions tétrafluoroborates, les ions nitrates, AsF_6^- ,

5 PF₆⁻, les ions stéarylsulfonates, les ions trifluorométhanesulfonates, les ions octylsulfonates, les ions dodécylbenzènesulfonates, R⁴SO₃⁻, (R⁴SO₂) (R⁵SO₂)N⁻ et (R⁴SO₂) (R⁵SO₂) (R⁶SO₂)C⁻, dans chaque formule les radicaux R⁴, R⁵ et R⁶ sont identiques ou différents et représentent des groupements électro-attracteurs.

10 12.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 11 caractérisée en ce que les radicaux R⁴, R⁵ et R⁶ sont des groupement électro-attracteurs de type perfluoroaryle ou perfluoroalkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

15 13.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 11 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) comprend un cation métallique choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux des groupes 1 et 2 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, n°5, 26 du 4 Février 1985].

20 14.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 13 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) comprend un cation métallique de type lithium.

25 15.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 14 caractérisée en ce que la quantité du sel électrolyte (D) est déterminée de manière à ce que le ratio molaire O/Li soit compris entre 15 et 40 et de préférence égal à 25.

30 16.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 1, 14 ou 15 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) est choisi parmi le groupe constitué par les composés suivants :
LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, Li(C₂F₅SO₂)₂ et un mélange de ces composés.

35 17.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 11 caractérisée en ce que le cation métallique est choisi parmi les métaux de transition.

18.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 17 caractérisée en ce que le cation métallique est choisi parmi le groupe constitué du manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, calcium, manganèse et argent.

5

19.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un électrolyte organique (E).

10

20.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 19 caractérisée en ce que l'électrolyte organique (E) est choisi parmi le groupe constitué des composés suivants :

15

carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, carbonate de diéthyle, carbonate de diméthyle, carbonate d'éthylméthyle, γ -butyrolactone, 1,3-dioxolane, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane, diméthyl sulfoxide et polyéthylèneglycol diméthyléther.

20

21.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le catalyseur d'hydrosilylation (C) est à base de platine.

25

22.- Un électrolyte polymère pour batterie obtenu par polymérisation et/ou réticulation par voie de polyaddition, éventuellement activée thermiquement, d'une composition polymérisable et/ou réticulable selon l'une des revendications 1 à 21.

30

23.- Une batterie polymère comprenant un électrolyte polymère selon la revendication 22 disposé entre une anode et une cathode.

35

24.- Une batterie polymère selon la revendication 23 caractérisée en ce qu'au moins un des constituants de la cathode est choisi parmi le groupe constitué des composés suivants :
lithium métallique, alliages de lithium, matériaux inorganiques comprenant des insertions de lithium et matériaux carbonatés comprenant des insertions de lithium.